

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-206381

(43)Date of publication of application : 22.07.2003

(51)Int.Cl.

C08L 33/02

C08F 2/44

C08K 5/17

(21)Application number : 2002-005417

(71)Applicant : SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.01.2002

(72)Inventor : HANDA MASAYOSHI
HASHIMOTO NAOYUKI
NAWATA YASUHIRO
FUJIKAKE MASATO

(54) DISCOLORATION PREVENTION METHOD FOR WATER-ABSORBENT RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a discoloration prevention method for a water-absorbent resin which can prevent the discoloration even when the resin is left at a high temperature and humidity for a long time.

SOLUTION: In this discoloration prevention method, an aminocarboxylic acid-based metal chelating agent is added to the system of at least one step of the production process of a water-absorbent resin using an unsaturated carboxylic acid as an essential monomer or to the water-absorbent resin after its production. A method for using an aminocarboxylic acid-based metal chelating agent for preventing the discoloration of a water-absorbent resin after its production is provided, wherein the aminocarboxylic acid-based metal chelating agent is added to the system of at least one step of the production process of a water-absorbent resin using an unsaturated carboxylic acid as an essential monomer or to the water-absorbent resin after its production.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-206381

(P2003-206381A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 33/02		C 0 8 L 33/02	4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 4 J 0 1 1
C 0 8 K 5/17		C 0 8 K 5/17	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-5417(P2002-5417)

(22) 出願日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(71) 出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

(72) 発明者 半田 昌良

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社機能樹脂研究所内

(72) 発明者 橋本 直幸

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社機能樹脂研究所内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の着色防止方法

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿下に長期間放置した場合でも着色を防止することができる吸水性樹脂の着色防止方法を提供すること。

【解決手段】 不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造工程の、少なくともいずれかの工程の系内にまたは製造後の吸水性樹脂に、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加することを特徴とする、吸水性樹脂の着色防止方法、ならびに不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造工程の、少なくともいずれかの工程の系内にまたは製造後の吸水性樹脂に、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加することを特徴とする、得られる吸水性樹脂の着色を防止するための、アミノカルボン酸系金属キレート剤の使用方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造工程の、少なくともいずれかの工程の系内にまたは製造後の吸水性樹脂に、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加することを特徴とする、吸水性樹脂の着色防止方法。

【請求項2】 アミノカルボン酸系金属キレート剤の使用量が、不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部である請求項1記載の着色防止方法。

【請求項3】 アミノカルボン酸系金属キレート剤が、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸およびそれらの塩からなる群より選ばれた少なくとも1種である、請求項1または2記載の着色防止方法。

【請求項4】 不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造工程の、少なくともいずれかの工程の系内にまたは製造後の吸水性樹脂に、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加することを特徴とする、得られる吸水性樹脂の着色を防止するための、アミノカルボン酸系金属キレート剤の使用法。

【請求項5】 アミノカルボン酸系金属キレート剤の使用量が、不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部である請求項4記載の使用法。

【請求項6】 アミノカルボン酸系金属キレート剤が、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸およびそれらの塩からなる群より選ばれた少なくとも1種である、請求項4または5記載の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水性樹脂の着色防止方法に関する。さらに詳しくは、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料の吸収性物品の吸水剤として好適に使用しうる吸水性樹脂の着色防止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】吸水性樹脂は、水系の液体、例えば、人尿、血液、汗等の体液等を速やかに、かつ大量に吸収し、荷重下においても、一旦吸収した液体は放出しないという特徴を活かして、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料の吸収性物品の吸水剤として広く使用されている。

【0003】従来の吸水性樹脂は、放置しておくとき熱や湿度等の外的要因によって黄色や茶色に着色しやすいといった問題がある。特に、上記衛生材料の分野において、紙おむつ、生理用ナプキン等の吸収性物品中の吸水性樹脂が着色している場合、吸収性物品としての商品価値は著しく低下する。そのため、吸収性物品に使用される吸水性樹脂は、夏場の倉庫内のような高温高湿下の厳しい環境下に放置されても、吸水性樹脂が着色しないこ

とが求められている。

【0004】着色防止効果を有する吸水性樹脂としては、例えば、高吸水性ポリマーに有機リン酸化合物またはその塩を添加した高吸水性ポリマー組成物（特開平5-86251号公報）、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体と、着色防止剤および/または酸化防止剤および/またはホウ素化合物とを含んでなる吸水剤組成物（特開2000-230129号公報）、吸水性樹脂と有機カルボン酸類および/またはその塩からなる吸水剤組成物（特開2000-327926号公報）等が知られている。しかしながら、これらの組成物は、高温高湿下の厳しい環境下に長期間放置した場合、十分満足のいく効果を発揮できるものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高温高湿下に長期間放置した場合でも着色を防止することができる吸水性樹脂の着色防止方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

〔1〕不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造工程の、少なくともいずれかの工程の系内にまたは製造後の吸水性樹脂に、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加することを特徴とする、吸水性樹脂の着色防止方法、ならびに、〔2〕不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造工程の、少なくともいずれかの工程の系内にまたは製造後の吸水性樹脂に、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加することを特徴とする、得られる吸水性樹脂の着色を防止するための、アミノカルボン酸系金属キレート剤の使用法、に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の吸水性樹脂の着色防止方法においては、不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造工程の、少なくともいずれかの工程の系内にまたは製造後の吸水性樹脂に、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加することで、高温高湿下においても吸水性樹脂の着色が抑制できる点に特徴を有する。

【0008】本発明で用いられるアミノカルボン酸系金属キレート剤としては、例えば、イミノ2酢酸、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、ニトリロ3プロピオン酸、エチレンジアミン4酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール4酢酸、エチレンジアミン2プロピオン酸、ヒドロキシエチレンジアミン3酢酸、グリコールエーテルジアミン4酢酸、ジアミノプロパン4酢酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-2酢酸、1,6-ヘキサメチレンジアミン-N,N,N',N'-4酢酸およびその塩等が挙げら

れる。中でも、より着色防止効果を有する観点から、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレントトラミン6酢酸、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸およびその塩が好ましく用いられる。

【0009】吸水性樹脂を製造するいずれかの工程の系内にまたは製造後の吸水性樹脂に、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加するには、前記アミノカルボン酸系金属キレート剤を、(イ)重合前の不飽和カルボン酸を含む単量体水溶液に添加する方法、(ロ)重合後の含水ゲル状物に添加する方法、(ハ)乾燥中の吸水性樹脂に添加する方法、(ニ)乾燥後の吸水性樹脂に粉体混合する方法、(ホ)有機溶媒中に分散した吸水性樹脂に添加して、加熱・脱溶媒する方法等が挙げられる。

【0010】本発明においては、生産性を維持し、高い着色防止効果をもたらす観点から、簡便な方法で吸水性樹脂中、あるいは吸水性樹脂表面にできるだけ均一に、アミノカルボン酸系金属キレート剤を分散させることが好ましい。アミノカルボン酸系金属キレート剤が均一に分散された吸水性樹脂を得るには、特に(ロ)重合後の含水ゲル状物に添加する方法、(ハ)乾燥中の吸水性樹脂に添加する方法、(ニ)乾燥後の吸水性樹脂に粉体混合する方法が好ましい。

【0011】アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加する形態は、特に限定されないが、アミノカルボン酸系金属キレート剤を吸水性樹脂に均一に分散させるためには、液状又は粉体のアミノカルボン酸系金属キレート剤を水等の親水性溶媒に溶解した溶液を添加する形態、あるいは微粉末状のアミノカルボン酸系金属キレート剤を粉末状態で添加する形態が好ましい。なお、微粉末状のアミノカルボン酸系金属キレート剤の粒子径は特に限定されないが、粗粒部分が少ないほうが、十分な着色防止効果が得られる観点から、全体の80重量%以上の粒子が100 μ m以下の粒子径であることが好ましい。

【0012】前記アミノカルボン酸系金属キレート剤の使用量は、十分な着色防止効果が得られ、また、使用量に見合う効果が得られ、経済的である観点から、吸水性樹脂を製造するための必須単量体である不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部が好ましく、0.006~3重量部がより好ましく、0.01~2重量部が最も好ましい。

【0013】従って、本発明により、不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造工程の、少なくともいずれかの工程の系内にまたは製造後の吸水性樹脂に、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加することを特徴とする、得られる吸水性樹脂の着色を防止するための、アミノカルボン酸系金属キレート剤の使用方法が提供される。

【0014】本発明で製造される不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂としては、アクリル酸塩重合体の架橋物、でんぷん-アクリル酸塩グラフト共重合体

の加水分解生成物の架橋物、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体の架橋物、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール架橋物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物等を挙げることができる。中でも、大量の水を吸収することができ、多少の荷重をかけても吸収した水を分子内に保持することのできるアクリル酸塩重合体の架橋物が好ましい。

【0015】不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。不飽和カルボン酸は、アルカリ金属等により部分的に中和されていてもよく、中でも、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらのナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩が好ましく用いられる。

【0016】前記不飽和カルボン酸は、必要により他の単量体を共重合させてもよい。他の単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド〔「(メタ)アクリ」とは「アクリ」および「メタクリ」を意味する。以下同じ〕、N-置換(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のノニオン性親水性基含有単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の含アミノ基不飽和単量体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸およびそれらの塩等のスルホン酸系単量体等を挙げることができる。

【0017】前記吸水性樹脂の重合方法としては、特に限定されず、代表的な製造法である、逆相懸濁重合法、水溶液重合法等が用いられる。以下に逆相懸濁重合法について例示する。

【0018】逆相懸濁重合法では、界面活性剤および高分子保護コロイドのうち、少なくとも一方の存在下で、有機溶媒中に単量体水溶液を分散させた状態で、例えば、重合開始剤を用いることにより、重合が行われる。

【0019】前記単量体水溶液における単量体の濃度は、25重量%~飽和濃度であることが好ましい。また、前記単量体水溶液は、重合反応において、一括して添加してもよく、分割して添加してもよい。

【0020】前記有機溶媒としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、リグロイン等の脂肪族炭化水素溶媒；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水

素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒等を挙げることができる。中でも、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンが好ましく用いられる。

【0021】有機溶媒の使用量は、重合熱を除去し、重合温度を制御しやすい観点から、単量体の合計量100重量部に対して50～600重量部が好ましく、100～550重量部がより好ましい。

【0022】前記界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、モノ脂肪酸グリセリンエステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラウリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、(トリ)イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンヘキシルデシルエーテル等の非イオン界面活性剤が挙げられる。

【0023】前記高分子保護コロイドとしては、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化エチレンプロピレンジエンターポリマー等が挙げられる。

【0024】これら非イオン界面活性剤および高分子保護コロイドは、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0025】前記非イオン界面活性剤および／または高分子保護コロイドは、アニオン界面活性剤と併用することもできる。アニオン界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩等が挙げられる。

【0026】界面活性剤および／または高分子保護コロイドの使用量は、単量体水溶液の分散が十分となり、使用量に見合う効果が得られ、経済的である観点から、単量体の合計量100重量部に対して0.1～5重量部が好ましく、0.2～3重量部がより好ましい。

【0027】前記吸水性樹脂は、架橋剤を用いない自己架橋型の反応でも合成できるが、2個以上の重合性不飽和基や2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を用いて、架橋させてもよい。内部架橋剤としては、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アリルエーテル、トリアリルアミン等の1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン等のハロゲン化エ

ポキシ化合物等が挙げられる。これらの1種または2種以上を、重合系中での反応性および水溶性を考慮した上で用いることができるが、1分子中にグリシジル基を2個以上有する化合物を内部架橋剤として用いることが好ましい。

【0028】内部架橋剤の使用量は、得られる吸水性樹脂が適度な架橋により水溶性の性質が抑制され、十分な吸水性を示す観点から、上記単量体の合計量100重量部に対して、0.001～3重量部が好ましく、0.003～1重量部がより好ましく、0.005～0.5重量部がさらに好ましい。

【0029】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-2-プロピルチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)等のラジカル重合開始剤を挙げることができる。このようなラジカル重合開始剤は、亜硫酸塩等と併用して、レドックス系重合開始剤として用いてもよい。

【0030】重合開始剤の使用量は、重合反応の時間を短縮し、急激な重合反応を防ぎ重合反応の制御を容易にする観点から、上記単量体の合計量100モルに対して、0.005～1.0モルであることが望ましい。

【0031】前記界面活性剤および／または高分子保護コロイドを有機溶媒に溶解し、前記単量体水溶液と重合開始剤等を添加し、攪拌下、加熱して、油中水系において、逆相懸濁重合を行う。前記重合反応の反応温度は、使用する重合開始剤および単量体の種類、あるいは単量体水溶液の濃度によって異なるが、重合が迅速に進行し、重合時間が短くなり、経済的に好ましく、重合熱を除去することが簡単で、円滑に反応を行う観点から、20～110℃が好ましく、40～80℃が更に好ましい。反応時間は、通常、0.5～4時間である。

【0032】得られた吸水性樹脂においては、カルボキシル基と反応性を有する官能基を2個以上含有する架橋剤を作用させ、表面架橋してもよい。表面架橋剤としては、吸水性樹脂中のカルボキシル基と反応しうるものが用いられる。例えば、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロゲン化エポキシ化合物；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)グリセリン、ジオール類、ペンタングジオール類、ヘキサングジオール類、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の多価アル

コール化合物等が挙げられる。中でも、エポキシ化合物が好ましく用いられる。これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0033】表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂の吸水時のゲル強度および吸水量を十分保つ観点から、上記単量体の合計量100重量部に対して、0.01~5重量部が好ましく、0.02~4重量部がより好ましく、0.03~3重量部がさらに好ましい。

【0034】前記表面架橋剤の添加方法は、特に限定されるものではなく、例えば、有機溶媒中に分散した吸水性樹脂に添加する方法；吸水性樹脂を撹拌しつつ、スプレー等により噴霧する方法等を挙げることができる。表面架橋剤の添加時期は、重合後の含水ゲル状物の段階、乾燥中の含水粒子の段階、乾燥後の段階等を挙げることができる。中でも、重合後の含水ゲル状物の段階で、有機溶媒中に分散した吸水性樹脂に添加する方法、乾燥中の含水粒子の段階で吸水性樹脂にスプレー等により噴霧する方法が好ましい。

【0035】表面架橋剤の添加形態は、特に限定されないが、表面架橋剤を吸水性樹脂に対して均一に添加するためには、表面架橋剤を水等の親水性溶媒に溶解して添加することが好ましい。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例のみに限定されるものではない。

【0037】実施例1

撹拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000ml容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタンを500ml加えた。これにHLBが5.0のペンタステアリン酸デカグリセリン（界面活性剤：太陽化学株式会社製のサンソフトQ-185S）を1.38g添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、55℃まで冷却した。

【0038】上記とは別に、500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92gを加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物水溶液を調製した。さらに、水50.2gと、重合開始剤の過硫酸カリウム0.11gと、架橋剤のエチレングリコールジグリシジルエーテル18.4mgを添加し、重合用の単量体水溶液を調製した。

【0039】この重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、撹拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を1時間行った。重合終了後の含水ゲル状物に、アミノカルボン酸系金属キレート剤として14重量%trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸4ナトリウム水溶液0.66gを撹拌下

で添加した。その後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.14gを添加し、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂93.0gを得た。

【0040】実施例2

撹拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000ml容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタンを500ml加えた。これにHLBが3.0のショ糖脂肪酸エステル（界面活性剤：三菱化学株式会社製のS-370）を0.92g添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、55℃まで冷却した。

【0041】上記とは別に、500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92gを加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物水溶液を調製した。さらに、水50.2gと、重合開始剤の過硫酸カリウム0.11gと、架橋剤のエチレングリコールジグリシジルエーテル9.2mgを添加し、1段目重合用の単量体水溶液を調製した。

【0042】この1段目重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、撹拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を1時間行った後、重合スラリー液を室温まで冷却した。

【0043】さらに別の500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液119.1gを加え、冷却しつつ30重量%水酸化ナトリウム水溶液132.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、さらに水27.4g、過硫酸カリウム0.14g、エチレングリコールジグリシジルエーテル35.7mgを添加し、2段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

【0044】この2段目重合用の単量体水溶液を、上記重合スラリー液に全量添加後、再び系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、2段目の重合反応を2時間行った。重合終了後、n-ヘプタンに分散した含水ゲル状物に、アミノカルボン酸系金属キレート剤として40重量%ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液0.53gを撹拌下で添加した。その後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液8.44gを添加し、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂214.8gを得た。

【0045】実施例3

撹拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000ml容の五つ口円筒型丸底フ

ラスコにn-ヘプタンを500ml加えた。これにHLBが3.0のショ糖脂肪酸エステル(界面活性剤:三菱化学株式会社製のS-370)を0.92g添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、55℃まで冷却した。

【0046】上記とは別に、500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92gを加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物水溶液を調製した。さらに、水50.2gと、重合開始剤の過硫酸カリウム0.11gと、架橋剤のエチレングリコールジグリシジルエーテル9.2mgを添加し、重合用の単量体水溶液を調製した。

【0047】この重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を1時間行った。重合終了後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に、2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.14gを添加し、再び水分をn-ヘプタンとともに蒸留により除去した後、アミノカルボン酸系金属キレート剤として、粉体のトリエチレントラミン6酢酸(粒子全体の87重量%が100μm以下)0.46gを攪拌下で添加した。さらに乾燥し、水分をn-ヘプタンとともに除去して、吸水性樹脂92.8gを得た。

【0048】実施例4

実施例3において、トリエチレントラミン6酢酸を添加しない以外は、実施例3と同様の操作を行い、吸水性樹脂92.0gを得た。ポリエチレン袋内に上記吸水性樹脂全量と粉体のジエチレントリアミン5酢酸2ナトリウム(粒子全体の85重量%の粒子径が100μm以下)0.46gを添加して十分に混合し、吸水性樹脂92.5gを得た。

【0049】実施例5

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000ml容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタンを500ml加えた。これにHLBが4.7のソルビタンモノステアレート(界面活性剤:日本油脂株式会社製のノニオンSP-60R)を0.92g添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、50℃まで冷却した。

【0050】上記とは別に、500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92gを加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物水溶液を調製した。さらに、水20.8gと、重合開始剤の過硫酸カリウム0.11gと、架橋剤のN,N'-メチレンビスア

クリルアミド23.0mgを添加した。これに、アミノカルボン酸系金属キレート剤として40重量%ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液0.23gを添加し、重合用の単量体水溶液を調製した。

【0051】この重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を2時間行った。重合終了後の含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.60gを添加し、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂93.8gを得た。

【0052】実施例6

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1500ml容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタンを550ml加えた。これにHLBが8.6のソルビタンモノラウレート(界面活性剤:日本油脂株式会社製のノニオンLP-20R)を0.84g添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、40℃まで冷却した。

【0053】上記とは別に、500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液70gを加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液77.8gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物水溶液を調製した。さらに、水33.3gと、重合開始剤の過硫酸カリウム0.084gを添加し、重合用の単量体水溶液を調製した。

【0054】この重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を3時間行った。重合終了後の含水ゲル状物に、アミノカルボン酸系金属キレート剤として40重量%ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液0.175gを攪拌下で添加した。その後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液3.15gを添加し、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂74.0gを得た。

【0055】実施例7

実施例5において、ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウムに代えて、38重量%エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム水溶液1.21gを添加した以外は、実施例5と同様の操作を行い、吸水性樹脂93.6gを得た。

【0056】比較例1

実施例1において、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加しない以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂92.1gを得た。

【0057】比較例2

実施例2において、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加しない以外は、実施例2と同様の操作を行い、吸水性樹脂212.5gを得た。

【0058】比較例3

実施例3において、アミノカルボン酸系金属キレート剤を添加しない以外は、実施例3と同様の操作を行い、吸水性樹脂92.1gを得た。

【0059】比較例4

実施例1において、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸4ナトリウムに代えて、クエン酸0.92gを水9.2gに溶解した水溶液を添加した以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂を92.8gを得た。

【0060】比較例5

実施例3において、トリエチレンテトラミン6酢酸に代えて、トリポリリン酸ナトリウム（粒子全体の90重量%が100 μ m以下）0.46gを添加した以外は、実施例3と同様の操作を行い、吸水性樹脂を92.6gを得た。

【0061】上記実施例および比較例で得られた吸水性樹脂の着色試験を以下の方法により行った。

【0062】〔吸水性樹脂の着色試験〕吸水性樹脂2.

0gを、内径3cm、深さ1cmのポリプロピレン製容器中に均一に入れた。この容器を、温度50 \pm 2 $^{\circ}$ C、相対湿度90 \pm 2%RHに設定された卓上型恒温恒湿槽内に20日間放置した。放置後、恒温恒湿槽内から容器を取り出し、しばらく放置して室温まで冷却した。内径3cmのガラス製測定容器に、容器内の吸水性樹脂全量を入れ、吸水性樹脂の黄色度を、標準用白板で測色色差計の三刺激値である、X、Y、Zを補正したダブルビーム交照測光方式測色色差計Z-1001DP（日本電色工業株式会社製）で測定した。得られた吸水性樹脂のX、Y、Z（三刺激値）から、次式により黄色度を算出した。同様に、卓上型恒温恒湿槽内に20日間放置する試験前の吸水性樹脂の黄色度を求めた。なお、上記測定は3回行い、値を平均したものを黄色度とした。

【0063】

黄色度=100(1.28X-1.06Z)/Y

【0064】上記実施例で使用したアミノカルボン酸系金属キレート剤、および上記実施例および比較例で得られた吸水性樹脂の着色試験の結果を表1に示す。なお、表中の添加量（重量部）は、アクリル酸100重量部に対する値である。

【0065】

【表1】

	アミノカルボン酸系金属キレート剤		着色試験結果		
	種類	添加量 (重量部)	試験前 黄色度	試験後 黄色度	黄色度 の差
実施例1	trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン 4酢酸4ナトリウム	0.128	9.5	12.6	3.1
実施例2	ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	0.125	9.7	12.9	3.2
実施例3	トリエチレンテトラミン6酢酸	0.625	9.9	12.9	3.0
実施例4	ジエチレントリアミン5酢酸2ナトリウム	0.625	10.1	13.1	3.0
実施例5	ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	0.125	9.8	12.8	3.0
実施例6	ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	0.125	5.5	7.0	1.5
実施例7	エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム	0.625	10.0	15.9	5.9
比較例1	〈無添加〉	—	10.8	21.9	11.1
比較例2	〈無添加〉	—	10.4	21.1	10.7
比較例3	〈無添加〉	—	10.2	21.5	11.3
比較例4	クエン酸	1.25	10.0	20.7	10.7
比較例5	トリポリリン酸ナトリウム	0.625	9.9	20.0	10.1

【0066】表1から、実施例で得られたアミノカルボン酸系金属キレート剤を添加した吸水性樹脂は、試験前と試験後の黄色度の変化が少なく、着色が抑制されていることがわかる。それに対して、比較例で得られたアミノカルボン酸系金属キレート剤を添加していない吸水性樹脂は、黄色度の変化が大きく、かなり着色しているこ

とがわかる。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、アミノカルボン酸系金属キレート剤の存在下に吸水性樹脂を製造することにより、高温高湿下のような厳しい環境条件下においても、吸水性樹脂の着色を抑制することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 縄田 康博

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社機能樹脂研究所内

(72)発明者 藤掛 正人

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社機能樹脂研究所内

Fターム(参考) 4J002 BG011 EN116 GD03

4J011 AA05 PA36 PB40